

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

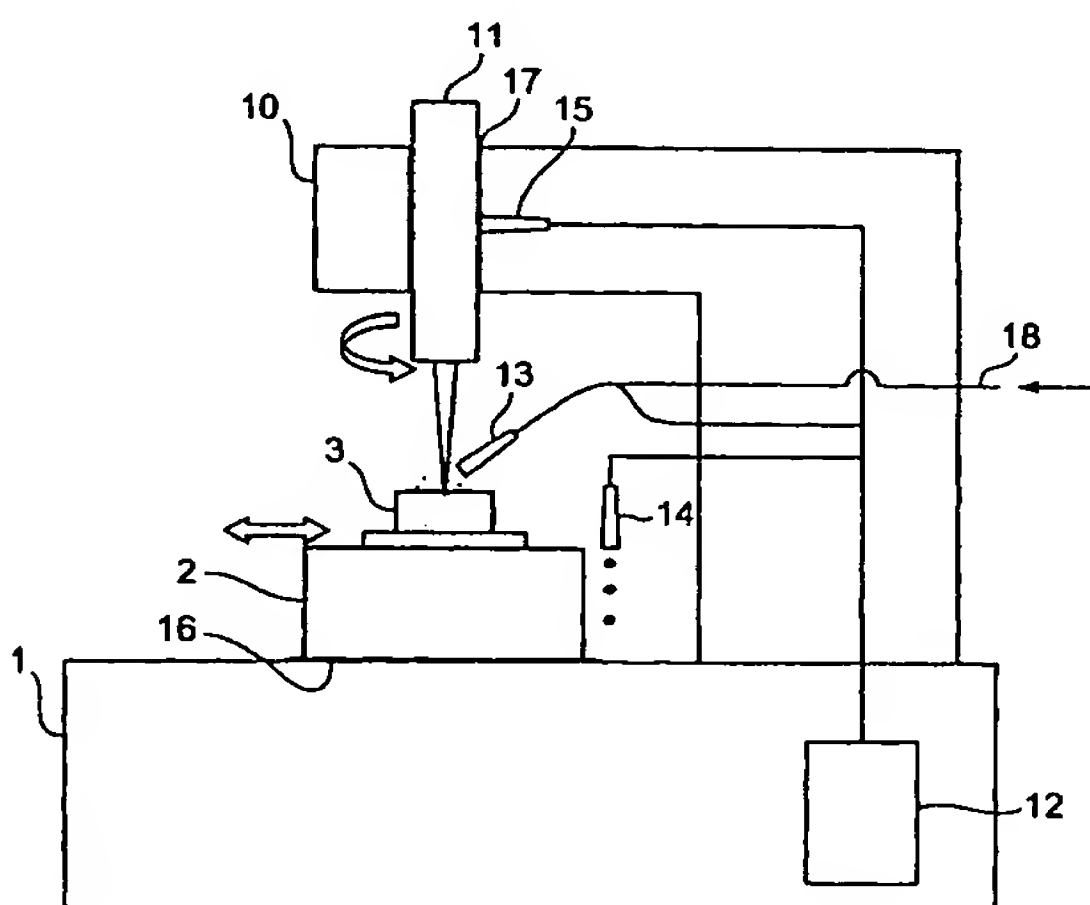
(10) 国際公開番号
WO 02/081605 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10M 169/04
// B23Q 11/10, (C10M 169/04, 101:04, 105:32, 135:00,
137:00), C10N 30/06, 30/10, 40/22, 50/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03444
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 5 日 (05.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-109150 2001 年 4 月 6 日 (06.04.2001) JP
特願2001-109146 2001 年 4 月 6 日 (06.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日石三
菱株式会社 (NIPPON MITSUBISHI OIL CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都 港区 西新橋一丁目
3 番 12 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 秀雄
(YOKOTA, Hideo) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県 横浜
市 中区 千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社内 Kanagawa
(JP). 井比 政則 (IBI, Masanori) [JP/JP]; 〒950-0072 新
潟県 新潟市 竜が島 2 丁目 1 番 1 号 日本石油加工株式
会社内 Niigata (JP). 須田 聡 (SUDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒
231-0815 神奈川県 横浜市 中区 千鳥町 8 番地 日石三
菱株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.);
〒104-0061 東京都 中央区 銀座二丁目 6 番 12 号 大倉本
館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: OIL COMPOSITION FOR CUTTING AND GRINDING BY ULTRA LOW VOLUME OIL FEED SYSTEM

(54) 発明の名称: 極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物



(57) Abstract: An oil composition for cutting and grinding by ultra low volume oil feed system, comprising ester, sulfuric compound, and/or phosphorus compound, whereby a working efficiency, a tool life, and easiness of handling can be increased in a method of cutting and grinding by ultra low volume oil feed system.

(57) 要約:

本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物は、エステル、並びに硫黄化合物及び／又はリン化合物を含有するものであり、極微量油剤供給方式による切削・研削加工方法において、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の向上を可能とするものである。



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物

技術分野

本発明は極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物に関するものであり、詳しくは、極微量の油剤を圧縮流体と共に加工部位に供給しながら被加工部材を切削・研削加工する切削・研削方法に用いられる油剤組成物に関するものである。

背景技術

切削・研削加工においては、加工に用いられるドリル、エンドミル、バイト、砥石等の工具の寿命延長や被加工物の表面粗さの向上、並びにそれによる加工能率の向上といった機械加工における生産性の向上を目的として、通常、切削・研削加工用油剤が使用されている。

切削・研削加工用油剤は、界面活性剤及び潤滑成分を水に希釈して使用する水溶性切削・研削加工用油剤と、鉱物油を主成分として原液のまままで使用する不水溶性切削・研削加工用油剤との２種類に大別される。そして従来の切削・研削加工においては、いずれの油剤を用いる場合であっても、比較的大量の切削・研削油剤が加工部位に供給される。

切削・研削加工用油剤の最も基本的でかつ重要な機能としては潤滑作用と冷却作用が挙げられる。一般に、不水溶性切削・研削加工用油剤は潤滑性能に、水溶性切削・研削加工用油剤は冷却性能にそれぞれ優れている。不水溶性油剤の冷却効果は水溶性油剤に比べると劣るため、通常、1分間に数リットルから場合によっては数10リットルもの大量の不水溶性切削・研削油剤が必要になる。

加工能率の向上に有効な切削・研削油剤も別の側面からみると好ましくない点があり、その代表的な問題点として環境への影響が挙げられる。不水溶性、水溶性にかかわらず油剤は使用中に徐々に劣化してついには

使用不能な状態になる。例えば、水溶性油剤の場合には微生物の発生によって液の安定性が低下して成分の分離が生じたり、衛生環境を著しく低下させてその使用が不可能となる。また、不水溶性油剤の場合には酸化の進行によって生じる酸性成分が金属材料を腐食させたり、粘度の著しい変化が生じてその使用が不可能となる。更に、油剤が切りくず等に付着して消費されたりして廃棄物となる。

このような場合には劣化した油剤を廃棄して新しい油剤が使用される。このときに廃棄物として排出される油剤は環境に影響を及ぼさないように様々な処理が必要になる。例えば、作業能率の向上を優先させて開発されてきた切削・研削油剤には、焼却処理時に有毒なダイオキシンを発生させる可能性のある塩素系化合物が多く用いられているが、これらの化合物の除去処理などが必要になる。このため、塩素系化合物を含まない切削・研削油剤も開発されているが、たとえかかる有害な成分を含まない切削・研削油剤であっても廃棄物の大量排出にともなう環境への影響という問題がある。また、水溶性油剤の場合には環境水域を汚染する可能性があるため、高いコストをかけて高度な処理を施す必要がある。

上述のような問題点に対処するために最近では切削・研削箇所には冷風を吹きかけて冷却することにより切削・研削油剤の代用とする検討がなされつつあるが、この場合には、切削・研削油剤に求められている潤滑性という一方の性能は得られない。

このような背景の下、通常の切削・研削加工における油剤の使用量に比べて $1/100000 \sim 1/1000000$ 程度の極微量の油剤を圧縮流体（例えば圧縮空気）と共に加工物に供給しながら切削・研削を行う極微量油剤供給方式切削・研削加工方法が開発されている。このシステムでは、圧縮空気による冷却効果が得られ、また極微量の油剤を用いるために廃棄物量を低減することができ、従って廃棄物の大量排出に伴

う環境への影響も改善することができる。

発明の開示

ところで、極微量油剤供給方式を利用する切削・研削加工においては、油剤の供給量が極微量であっても良好な表面の加工物を得ることができ、また工具等の摩耗も少なく、切削・研削を効率よく行えることが望ましく、従って切削・研削加工油剤にはより高い性能が要求される。また、廃棄物処理や作業環境の点から、生分解性に優れた油剤であることが望ましい。

また、極微量油剤供給方式では、油剤はオイルミストして供給されるので、安定性の悪い油剤を使用した場合、工作機械内部、ワーク、工具、ミストコレクター内等に付着してべたつき現象の原因となり、取り扱い性において支障を来し、作業能率が低下する。このため、極微量油剤供給方式に用いる油剤の開発では、油剤はべたつきにくいことが望ましい。

しかしながら、従来の切削・研削加工用油剤をそのまま極微量油剤供給方式に用いても、上記の要求性能の全てをバランスよく満たすことは非常に困難であり、優れた特性を有する新規な切削・研削加工用油剤の開発が望まれている。

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであり、極微量油剤供給方式による切削・研削加工方法において、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の向上を可能とする潤滑油剤組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、エステル及び硫黄化合物を含有する油剤組成物が、極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物としての特性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物は

、エステル、並びに硫黄化合物及び／又はリン化合物を含有するものである。

本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工油剤組成物は、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種の硫黄化合物を含有することが好ましい。

また、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工油剤組成物は、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びフッ素化リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を含有することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工方法において好適に用いられる工作機械の一例を示す説明図である。

図2は、実施例における摺動面用油剤としての特性評価試験に用いられた装置を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物は、エステル、並びに硫黄化合物及び／又はリン化合物を含有することを特徴とするものである。

ここで、極微量油剤供給式切削・研削加工とは、通常の切削・研削加工における油剤の使用量に比して1/100000～1/1000000程度の極微量の油剤を圧縮流体と共に切削・研削箇所へ供給しながら行う切削・研削加工をいう。より具体的には、極微量油剤供給方式とは、

通常最大でも 1 ミリリットル／分以下の微量の油剤を圧縮流体（例えば圧縮空気）と共に切削・研削部位に向けて供給する方式をいう。なお、圧縮空気以外に窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水などの圧縮流体を単独で用いたり、あるいはこれらの流体を混合して用いることも可能である。

極微量油剤供給式切削・研削加工における圧縮流体の圧力は、油剤が飛散して雰囲気を汚染させないような圧力、及び油剤と気体、あるいは液体との混合流体が切削・研削加工点に十分到達できるような圧力に調節される。また、圧縮流体の温度は冷却性の観点から、通常室温（25℃程度）又は室温から－50℃に調節される。

本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物（以下、単に「本発明の油剤組成物」という）に含有されるエステルは、天然物（通常は動植物などの天然油脂に含まれるもの）であっても合成物であってもよい。本発明では、得られる油剤組成物の安定性やエステル成分の均一性などの点から合成エステルであることが好ましい。

エステルを構成するアルコールとしては 1 価アルコールでも多価アルコールでもよく、また、エステルを構成する酸としては一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

1 価アルコールとしては、通常炭素数 1～24、好ましくは 1～12、より好ましくは 1～8 のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数 1～24 のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘプタノール、直鎖状又は分岐状のオクタノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、

直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘ
5 プタデカノール、直鎖状又は分岐状のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のノナデカノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

多価アルコールとしては、通常2～10価、好ましくは2～6価のものが用いられる。2～10の多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリ
10 コール（エチレングリコールの3～15量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～15量体）、1，3－プロパンジオール、1，2－プロパンジ
15 オール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、2－メチルー1，2－プロパンジオール、2－メチルー1，3－プロパンジオール、1，2－ペンタンジオール、1，3－ペンタンジオール、1，4－ペンタンジオール、1，5－ペンタンジオール、ネオペンチルグリ
20 コール等の2価アルコール；グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等）、トリメチロールアルカン（トリメチロールエタン、トリメチロールプロ
パン、トリメチロールブタン等）及びこれらの2～8量体、ペンタエリスリ
25 トール及びこれらの2～4量体、1，2，4－ブタントリオール、1，3，5－ペンタントリオール、1，2，6－ヘキサントリオール、1，2，3，4－ブタンテトラール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール

ル、マンニトール等の多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

5 これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（エチレングリコールの3～10量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～10量体）、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールアルカン（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等）及びこれらの2～4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトラール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2～6価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これらの中でも、より高い酸化安定性が得られることから、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びこれらの混合物等が最も好ましい。

25 本発明のエステルを構成するアルコールは、上述したように1価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、切削及び研削加工

においてより優れた潤滑性が得られ、加工物の仕上げ面精度の向上と工具刃先の摩耗防止効果がより大きくなる、流動点の低いものがより得やすく、冬季及び寒冷地での取り扱い性がより向上する等の点から多価アルコールであることが好ましい。

- 5 また、本発明にかかるエステルを構成する酸のうち、一塩基酸としては、通常炭素数 2 ～ 24 の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、
10 直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、
20 直鎖状又は分岐状のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオクテン酸、直鎖状又は分岐状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン酸、直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐
- 25

状のオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、
直鎖状又は分岐状のノナデセン酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直
鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又は分岐状のドコセン酸、直
鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコセン酸等
5 の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、
切削及び研削加工においてより優れた潤滑性が得られ、加工物の仕上げ
面精度の向上と工具刃先の摩耗防止効果をより大きくすることができる
等の点から特に炭素数 3 ～ 20 の飽和脂肪酸、炭素数 3 ～ 22 の不飽和
脂肪酸及びこれらの混合物が好ましく、炭素数 4 ～ 18 の飽和脂肪酸、
10 炭素数 4 ～ 18 の不飽和脂肪酸及びこれらの混合物がより好ましく、炭
素数 4 ～ 18 の不飽和脂肪酸がさらに好ましく、べたつき防止性の点か
らは炭素数 4 ～ 18 の飽和脂肪酸がさらに好ましい。

多塩基酸としては炭素数 2 ～ 16 の二塩基酸及びトリメリット酸等が
挙げられる。炭素数 2 ～ 16 の二塩基酸としては、直鎖のものでも分岐
15 のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的
には例えば、エタン二酸、プロパン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、
直鎖状又は分岐状のペンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン二酸、
直鎖状又は分岐状のヘプタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、
直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン二酸、直鎖
20 状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカン二酸、直
鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二
酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサ
デカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘ
プテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のノ
25 ネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデ
セン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリ

デセン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。

5 本発明のエステルを構成する酸としては、上述したように一塩基酸であっても多塩基酸であってもよいが、一塩基酸を用いると、粘度指数の向上、ミスト性及びべたつき防止性の向上に寄与するエステルの得られやすくなるので好ましい。

10 本発明のエステルを形成するアルコールと酸との組み合わせは任意であって特に制限されないが、本発明で使用可能なエステルとしては、例えば下記のエステルを挙げることができる。

①一価アルコールと一塩基酸とのエステル

②多価アルコールと一塩基酸とのエステル

③一価アルコールと多塩基酸とのエステル

④多価アルコールと多塩基酸とのエステル

15 ⑤一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル

⑥多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル

20 ⑦一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。

25 これらの中でも、切削及び研削加工においてより優れた潤滑性が得られ、加工物の仕上げ面精度の向上と工具刃先の摩耗防止効果がより大きくなる、流動点の低いものがより得やすく、冬季及び寒冷地での取り扱い性がより向上する、粘度指数の高いものがより得やすくミスト性がよりよくなる等の点から②多価アルコールと一塩基酸とのエステルであることが好ましい。

また、本発明において用いられる天然物由来のエステルとしては、パーム油、パーム核油、菜種油、大豆油、サンプラワー油、並びに品種改良や遺伝子組換え操作などによりグリセリドを構成する脂肪酸におけるオレイン酸の含有量が増加したハイオレイック菜種油、ハイオレイックサンプラワー油などの植物油、ラードなどの動物油などの天然油脂が挙げられる。

本発明において、アルコール成分として多価アルコールを用いた場合に得られるエステルは、多価アルコール中の水酸基全てがエステル化された完全エステルでもよく、水酸基の一部がエステル化されず水酸基のまま残存する部分エステルでもよい。また、酸成分として多塩基酸を用いた場合に得られる有機酸エステルは、多塩基酸中のカルボキシル基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいはカルボキシル基の一部がエステル化されずカルボキシル基のままで残っている部分エステルであってもよい。

本発明にかかるエステルの沃素価は、好ましくは0～80、より好ましくは0～60、更に好ましくは0～40、更により好ましくは0～20、最も好ましくは0～10である。また、本発明にかかるエステルの臭素価は、好ましくは0～50 g Br₂/100 g、より好ましくは0～30 g Br₂/100 g、更に好ましくは0～20 g Br₂/100 g、最も好ましくは0～10 g Br₂/100 gである。エステルの沃素価や臭素価がそれぞれ前記の範囲内であると、得られる油剤組成物のべたつき防止性がより高められる傾向にある。

なお、ここでいう沃素価とは、JIS K 0070「化学製品の酸価、ケン化価、エステル価、沃素価、水酸基価及び不ケン化価物の測定方法」の指示薬滴定法により測定した値をいう。また臭素価とは、JIS K 2605「化学製品—臭素価試験方法—電気滴定法」により測

定した値をいう。

また、本発明の油剤組成物に更に良好な潤滑性能を付与するためには、
エステルの水酸基価が $0.01 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であり、ケン価
が $100 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。本発明において
5 更に高い潤滑性を得るためのエステルの水酸基価の上限値は、より好
ましくは 200 mg KOH/g であり、最も好ましくは 150 mg KOH/g
であり、一方その下限値は、より好ましくは 0.1 mg KOH/g
であり、更に好ましくは 0.5 mg KOH/g であり、更に好ましく
は 1 mg KOH/g であり、更により好ましくは 3 mg KOH/g であ
10 り、最も好ましくは 5 mg KOH/g である。また、エステルのケン化
価の上限値は更に好ましくは 400 mg KOH/g であり、一方その下
限値は更に好ましくは 200 mg KOH/g である。

なお、ここでいう水酸基価とは、JIS K 0070「化学製品の
酸価、ケン化価、エステル価、沃素価、水酸基価及び不ケン化価物の測
15 定方法」の指示薬滴定法により測定した値をいう。またケン化価とは、
JIS K 2503「航空潤滑油試験方法」の指示薬滴定法により測
定した値をいう。

本発明にかかるエステルの動粘度については特に制限はないが、加工
部位への供給容易性の点から、 40°C における動粘度の上限値は、好ま
20 しくは $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、更に好ましくは $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、
更に好ましくは $75 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、最も好ましくは $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ で
ある。一方、その下限値は、好ましくは $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、更に好ま
しくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、最も好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

本発明に係るエステルの流動点および粘度指数には特に制限はないが
25 流動点は -10°C 以下であることが好ましく、更に好ましくは -20°C
以下である。粘度指数は 100 以上 200 以下であることが望ましい。

本発明においては、上記のエステルに硫黄化合物及び／又はリン化合物が配合される。

なお、従来、エステルを基油とする潤滑油剤においては、硫黄化合物やリン化合物はその配合量が所定量以上でないとその添加効果が期待できないと考えられ、一方切削・研削加工用油剤としては、硫黄化合物やリン化合物が多量に含まれている場合、その工具寿命を著しく低下させると考えられているため、エステルを基油とする切削・研削加工用油剤には硫黄化合物やリン化合物の添加はできないものと考えられていた。

しかしながら、このような従来の一般的な考え方に反し、本発明の油剤においては、エステルに硫黄化合物、更にはリン化合物を配合しても、工具寿命の低下が小さく、且つその切削性能、摩擦特性をより向上させることが可能となる。

本発明にかかる硫黄化合物としては、切削・研削加工用油剤としての特性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンが好ましく用いられる。

ジハイドロカルビルポリサルファイドとは、一般的にポリサルファイド又は硫化オレフィンと呼ばれる硫黄系化合物であり、具体的には下記一般式（１）：



〔式（１）中、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 3 ～ 20 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 6 ～ 20 のアルキルアリール基あるいは炭素数 6 ～ 20 のアリールアルキル基を表し、 x は 2 ～ 6、好ましくは 2 ～ 5 の整数を表す〕

で表される化合物を意味する。上記一般式(1)中の R^{10} 及び R^{11} としては、具体的には、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基などの直鎖状又は分枝状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；トリル基（全ての構造異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝プロピルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ブチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ヘキシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ヘプチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝オクチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ノニルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝デシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ウンデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、キシリル基（全ての構造異性体を含む）、エチルメチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、ジエチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、ジ（直鎖又は分枝）プロピルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、ジ（直鎖又は分枝）ブチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、メチルナフチル基（全ての構造異性体を含む）、エチルナフチル基（全ての構造異性体を含む）、直鎖又は分枝プロピルナフチル基（全

ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)などのアルキルアリアル基;ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基(全ての異性体を含む)などのアリアルアルキル基;などを挙げることができる。これらの中でも、一般式(6)式中の R^9 及び R^{10} としては、プロピレン、1-ブテン又はイソブチレンから誘導された炭素数3~18のアルキル基、又は炭素数6~8のアリアル基、アルキルアリアル基あるいはアリアルアルキル基であることが好ましく、これらの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレン2量体から誘導される分枝状ヘキシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3量体から誘導される分枝状ノニル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘導される分枝状ペンタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘導される分枝状オクタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-ブテン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)などのアルキル基;

フェニル基、トリル基（全ての構造異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての構造異性体を含む）、キシリル基（全ての構造異性体を含む）などのアルキルアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基（全ての異性体を含む）などのアリールアルキル基が挙げられる。

5 さらに、上記一般式（1）中の R^{10} 及び R^{11} としては、その切削性能の点から、別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数3～18の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数6～15の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

10 硫化エステルとしては、具体的には例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂；不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む）と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル；及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。

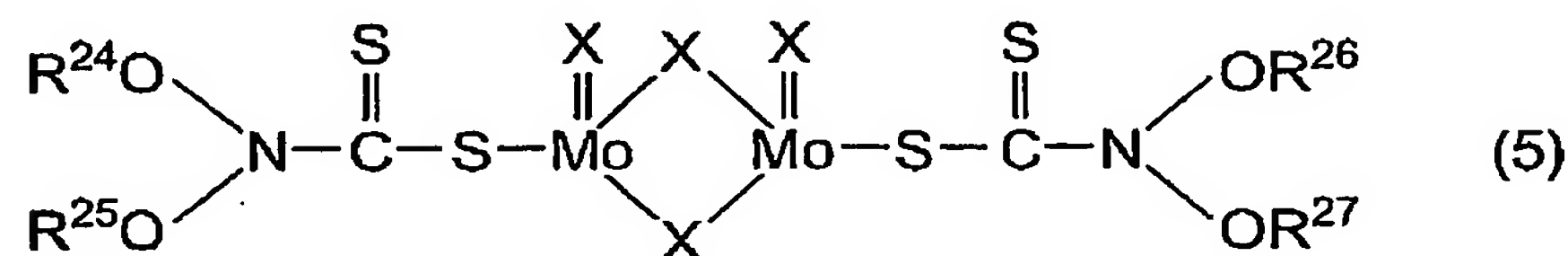
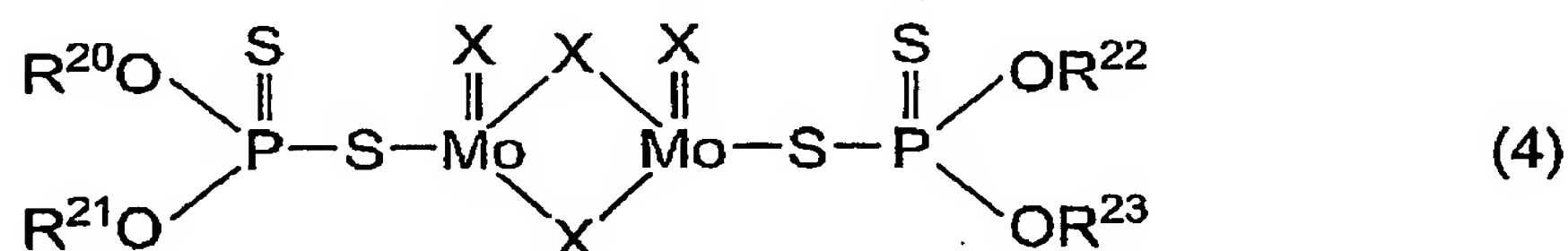
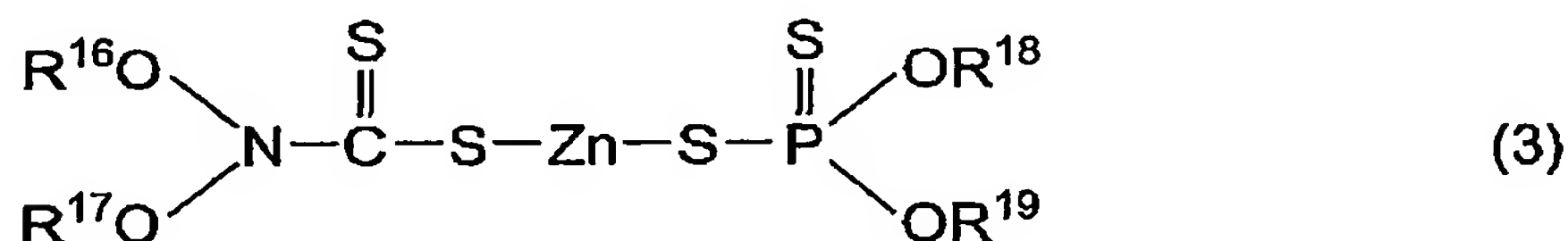
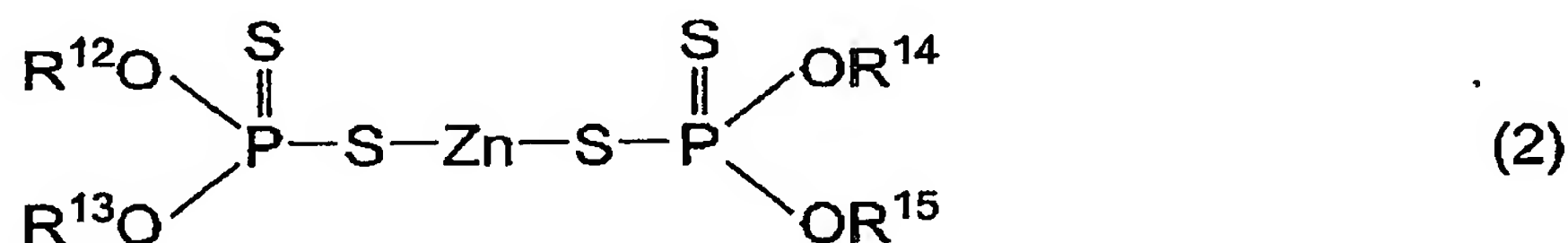
15 硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。ここで、本発明にかかる硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されないが、具体的には、具体的には、原油に常圧蒸留及び減圧蒸留を施して得られる潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの精製処理を適宜組み合わせ

20 合わせて精製したパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などが挙げられる。また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、熔融液体状等いずれの形態のものを用いてもよいが、粉末状又は熔融液体状の単体硫黄を用いると基油への溶解を効率よく行うことができるので好ましい。なお、熔融液体状の単体硫黄は液体同士を混合するので溶解作業を非常に短時間で行う

25 ことができるという利点を有しているが、単体硫黄の融点以上で取り扱わねばならず、加熱設備などの特別な装置を必要としたり、高温雰囲気

下での取り扱いとなるため危険を伴うなど取り扱いが必ずしも容易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安価で取り扱いが容易であり、しかも溶解に要する時間が十分に短いので特に好ましい。また、本発明にかかる硫化鉱油における硫黄含有量に特に制限はないが、通常、硫化鉱油全量を基準として好ましくは0.05～1.0質量%であり、より好ましくは0.1～0.5質量%である。

ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物とは、それぞれ下記式（２）～（５）：



[上記式(2)～(5)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は同一でも異なっているとしてもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、 X は酸素原子又は硫黄原子を表す]

で表される化合物を意味する。

ここで、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} で表される炭化水素基の具体例を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピル基（すべての分枝異性体を含む）、ブチル基（すべての分枝異性体を含む）、ペンチル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘキシル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘプチル基（すべての分枝異性体を含む）、オクチル基（すべての分枝異性体を含む）、ノニル基（すべての分枝異性体を含む）、デシル基（すべての分枝異性体を含む）、ウンデシル基（すべての分枝異性体を含む）、ドデシル基（すべての分枝異性体を含む）、トリデシル基（すべての分枝異性体を含む）、テトラデシル基（すべての分枝異性体を含む）、ペンタデシル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘキサデシル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘプタデシル基（すべての分枝異性体を含む）、オクタデシル基（すべての分枝異性体を含む）、ノナデシル基（すべての分枝異性体を含む）、イコシル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘンイコシル基（すべての分枝異性体を含む）、ドコシル基（すべての分枝異性体を含む）、トリコシル基（すべての分枝異性体を含む）、テトラコシル基（すべての分枝異性体を含む）などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、プロピルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ブチルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルプロピルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、ジエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルエチルシク

ロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、
5 プロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、
メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)などのアルキルシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；トリル基(すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基

(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、
5 オクチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、
10 テトラデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などのアリールアルキル基などが挙げられる。

本発明においては、上記硫黄化合物の中でも、ジハイドロカルビルポリサルファイド及び硫化エステルからなる群より選ばれる少なくとも1
20 種を用いると、より高い切削性能、摩擦特性が得られるので好ましい。

また、本発明にかかるリン化合物としては、具体的には例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びフォスフォロチオネート等が挙げられる。これらのリン化合物は、リン酸、亜リン酸又はチオリン
25 酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体が挙げられる。より具体的には、リン酸エステルとしては、ト

リブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホス
フェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ト
リノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホス
フェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、
5 トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリ
ヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオク
タデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホス
フェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、
クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート
10 等；

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モ
ノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、
モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェー
ト、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェー
15 ト、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホス
フェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルア
シッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘ
キサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェ
ート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッド
20 ホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホ
スフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホ
スフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホス
フェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホス
フェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホ
25 スフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルア
シッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタ

デシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；

5 酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；

10

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等；

15 亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等；

20

25 フォスフォロチオネートとしては、トリブチルフォスフォロチオネート、トリペンチルフォスフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォロ

チオネート、トリヘプチルフオスフォロチオネート、トリオクチルフオ
スフォロチオネート、トリノニルフオスフォロチオネート、トリデシル
フオスフォロチオネート、トリウンデシルフオスフォロチオネート、ト
リドデシルフオスフォロチオネート、トリトリデシルフオスフォロチオ
5 ネート、トリテトラデシルフオスフォロチオネート、トリペンタデシル
フオスフォロチオネート、トリヘキサデシルフオスフォロチオネート、
トリヘプタデシルフオスフォロチオネート、トリオクタデシルフオスフ
オロチオネート、トリオレイルフオスフォロチオネート、トリフェニル
フオスフォロチオネート、トリクレジルフオスフォロチオネート、トリ
10 キシレニルフオスフォロチオネート、クレジルジフェニルフオスフォロ
チオネート、キシレニルジフェニルフオスフォロチオネート、トリス（*n*-
プロピルフェニル）フオスフォロチオネート、トリス（イソプロピル
フェニル）フオスフォロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）フ
オスフォロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）フオスフォロチ
15 オネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）フオスフォロチオネート、ト
リス（*t*-ブチルフェニル）フオスフォロチオネート等

が挙げられる。また、これらの2種以上の混合物も使用できる。

本発明においては、上記リン化合物の中でも、より高い切削性能、摩
擦特性が得られることから、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜
20 リン酸エステルが好ましく、トリアリールフォスフェート、ジアルキル
アシッドフォスフェート、ジアルキルフォスファイトがより好ましい。

また、本発明の油剤組成物は、硫黄化合物又はリン化合物の一方のみ
を含有するものであってもよく、硫黄化合物とリン化合物との双方を
含有するものであってもよい。しかしながら、切削性能及び摩擦特性が
25 より高められることから、硫黄化合物とリン化合物との双方を含有す
ることが好ましい。

本発明の油剤組成物は、エステルと、硫黄化合物又はリン化合物の一方又は双方とのみからなるもの（すなわちエステルと硫黄化合物及び／又はリン化合物との合計の配合量が100質量%のもの）であつてもよく、必要に応じて他の基油や添加剤が配合されたものであつてもよい。

5 しかしながら、バクテリア等の微生物による油剤成分の分解がより容易に行われ、周辺環境が維持されるといった生分解性の点から、エステルの含有量は、油剤全量基準で10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることが更に好ましく、50質量%以上であることが最も好ましい。

10 また、硫黄化合物の配合量は、切削性能、摩擦特性の向上効果の点から、組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。また、工具寿命の点から、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

15 さらに、リン化合物の配合量は、切削性能、摩擦特性の向上効果の点から、組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.01質量%以上であることがさらにより好ましい。また、工具寿命の点から、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

20 本発明の油剤組成物は、上記のエステルと、硫黄化合物及び／又はリン化合物とを含有するものであるが、その性能を著しく低下させない程度に、潤滑油剤用として従来公知のその他の基油を用いることができる。

25 本発明の油剤が含有するエステル以外の基油としては、鉱油でも合成油でもよい。鉱油としては、例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろ

う、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗淨、白土処理等の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系等の油を挙げることができる。また合成油としては、例えば、ポリ- α -オレフィン（ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等）、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル等が使用できる。これらの基油を用いる場合の配合量は特に制限はないが、組成物全量基準で90質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。本発明では、生分解性の点から基油を上記の特性を有するエステル成分のみ（100質量%）で構成することが好ましい。

本発明の油剤組成物は酸化防止剤を含有していることが好ましい。酸化防止剤の添加により油剤変質によるべたつきを抑制することができる。使用できる酸化防止剤としては、潤滑剤用として、あるいは食品添加物として使用されているものが含まれ、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（DBPC）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチル-o-クレゾール）、アスコルビン酸（ビタミンC）、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール（ビタミンE）、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、1, 2-ジヒドロ-6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチルキノリン（エトキシキン）、2-（1, 1-ジメチル）-1, 4-ベンゼンジオール（TBHQ）、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン（THBP）を挙げることができる。

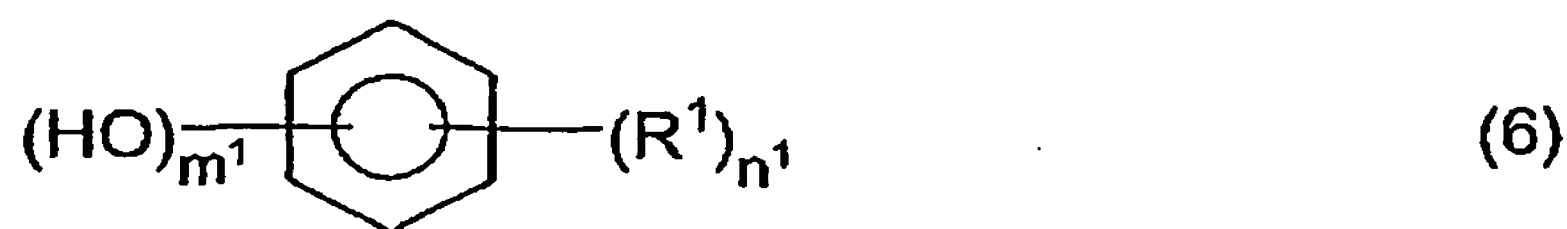
これらの酸化防止剤の中でも、アスコルビン酸（ビタミンC）、アスコ

ルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール（ビタミンE）、2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（DBPC）、3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、1，2-ジ
 5 ハイドロ-6-エトキシ-2，2，4-トリメチルキノリン（エトキシキン）、2-（1，1-ジメチル）-1，4-ベンゼンジオール（TBHQ）、又は2，4，5-トリヒドロキシブチロフェノン（THBP）が好ましく、アスコルビン酸（ビタミンC）、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール（ビタミンE）、2，6-ジ-tert-ブチル-p-ク
 10 レゾール（DBPC）、又は3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソールがより好ましい。

酸化防止剤の含有量は特に制限はないが、良好な酸化安定性を維持させるためにその含有量は、組成物全量基準で0.01質量%以上が好ましく、更に好ましくは0.05質量%以上、最も好ましくは0.1質量%
 15 以上である。一方それ以上添加しても効果の向上が期待できないことからその含有量は10質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは5質量%以下であり、最も好ましくは3質量%以下である。

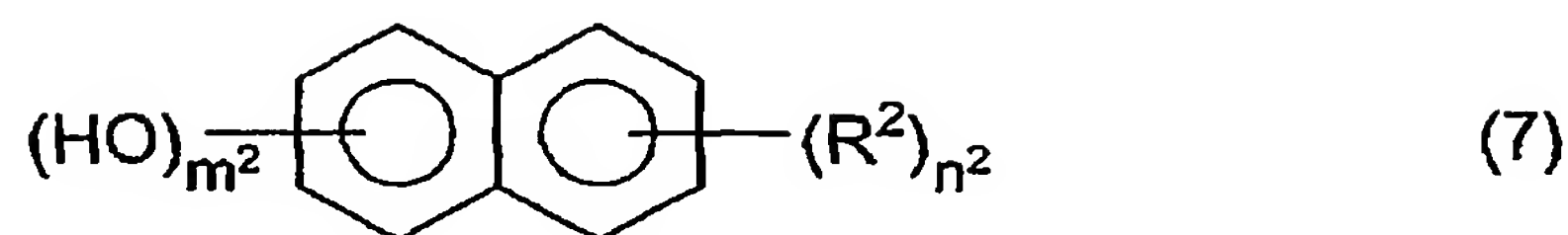
本発明の油剤組成物においては、切削性能などの潤滑性を向上させる点から、油性剤を含有することが好ましい。

20 油性剤としては、(A) アルコール、(B) カルボン酸、(C) 不飽和カルボン酸の硫化物、(D) 下記一般式(6)：



[一般式(6)中、 R^1 は炭素数1～30の炭化水素基を表し、 m^1 は1～6の整数を表し、 n^1 は0～5の整数を表す。]

で表される化合物、(E) 下記一般式 (7) :



[一般式 (7) 中、 R^2 は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、 m^2 は 1 ~ 6 の整数を表し、 n^2 は 0 ~ 5 の整数を表す。]

5 で表される化合物、(F) ポリオキシアルキレン化合物、及び (G) エステルなどを挙げる事ができる。以下、これらの油性剤について説明する。

(A) アルコールは、1 価アルコールでも多価アルコールでもよい。より高い潤滑性能が得られ、優れた加工性が得られる点から炭素数 1 ~ 40 の 1 価アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数 1 ~ 25 のアルコールであり、最も好ましくは炭素数 8 ~ 18 のアルコールである。具体的には、上記基油のエステルを構成するアルコールの例を挙げる事ができる。これらのアルコールは直鎖状でも分岐を有していてもよく、また飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和であることが好ましい。

(B) カルボン酸は 1 塩基酸でも多塩基酸でもよい。より高い潤滑性能が得られ、優れた加工性が得られる点から炭素数 1 ~ 40 の 1 価のカルボン酸が好ましく、更に好ましくは炭素数 5 ~ 25 のカルボン酸であり、最も好ましくは炭素数 5 ~ 20 のカルボン酸である。具体的には、上記基油としてのエステルを構成するカルボン酸の例を挙げる事ができる。これらのカルボン酸は、直鎖状でも分岐を有していてもよく、飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和カルボン酸であることが好ましい。

(C) 不飽和カルボン酸の硫化物としては、例えば、上記 (B) のカ

ルボン酸のうち、不飽和のものの硫化物を挙げるができる。具体的には例えば、オレイン酸の硫化物を挙げるができる。

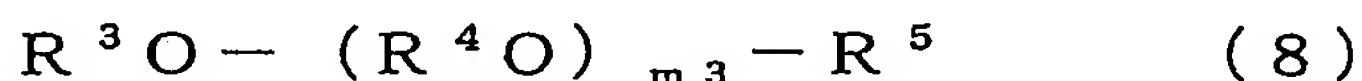
(D) 上記一般式 (6) で表される化合物において、 R^1 で表される炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の例としては、例えば炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 30 の直鎖又は分岐アルケニル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 7 ~ 30 のアルキルアリール基、及び炭素数 7 ~ 30 のアリールアルキル基を挙げるができる。これらの中では、炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐アルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐アルキル基である。炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐のプロピル基及び直鎖又は分岐のブチル基を挙げるができる。

水酸基の置換位置は任意であるが、2 個以上の水酸基を有する場合には隣接する炭素原子に置換していることが好ましい。 m^1 は好ましくは 1 ~ 3 の整数であり、更に好ましくは 2 である。 n^1 は好ましくは 0 ~ 3 の整数であり、更に好ましくは 1 又は 2 である。一般式 (6) で表される化合物の例としては、p-tert-ブチルカテコールを挙げるができる。

(E) 上記一般式 (7) で表される化合物において、 R^2 で表される炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の例としては、前記一般式 (6) 中の R^1 で表される炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の例と同じものを挙げるができる、また好ましいものの例も同じである。水酸基の置換位置は任意であるが、2 個以上の水酸基を有する場合には隣接する炭素原子に置換していることが好ましい。 m^2 は好ましくは 1 ~ 3 の整数であり、更に好

ましくは2である。 n^2 は好ましくは0～3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。一般式(2)で表される化合物の例としては、2, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンを挙げることができる。

- 5 (F) ポリオキシアルキレン化合物としては、例えば下記一般式(8)又は(9)で表される化合物を挙げることができる。



- 10 (一般式(8)中、 R^3 及び R^5 は各々独立に水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、 R^4 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 m^3 は数平均分子量が100～3500となるような整数を表す。)



- 15 [一般式(9)中、Aは、水酸基を3～10個有する多価アルコールの水酸基の水素原子の一部又は全てを取り除いた残基を表し、 R^6 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^7 は水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、 n^4 は数平均分子量が100～3500となるような整数を表し、 m^4 はAの水酸基から取り除かれた水素原子の個数と同じ数を表す。]

- 20 上記一般式(8)中、 R^3 及び R^5 の少なくとも一方は水素原子であることが好ましい。 R^3 及び R^5 で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば上記一般式(6)の R^1 で表される炭素数1～30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。 R^4 で表される炭素数2～4のアルキレン基としては、具体的には例えば、エチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、ブチレン基(エチルエチレン基)を挙げることができる。 m^3 は、好ましくは数平均分子量が300～2000となるような整数であり、更
- 25 好ましくは数平均分子量が500～1500となるような整数である。

また、上記一般式(9)中、Aを構成する3～10の水酸基を有する

多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～4量体、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン）、トリメチロールアルカン（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン）及びこれらの2～4量体、
5 ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタン
トリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサ
ントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソル
ビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、
キシリトール、マンニトール、イジリトール、タリトール、ズルシト
10 ル、アリトールなどの多価アルコール；キシロース、アラビノース、リ
ボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マン
ノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマントース、ト
レハロース、及びシュクロースなどの糖類を挙げることができる。これ
らの中でもグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールアルカン、お
15 よびこれらの2～4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
トール、ソルビトール、又はソルビタンが好ましい。

R^6 で表される炭素数2～4のアルキレン基の例としては、上記一般
式（8）の R^4 で表される炭素数2～4のアルキレン基の例と同じもの
を挙げることができる。また R^7 で表される炭素数1～30の炭化水素
20 基の例としては、前記一般式（1）の R^1 で表される炭素数1～30の
炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例
も同じである。 m^4 個の R^7 のうち少なくとも一つが水素原子であること
が好ましく、全て水素原子であることが更に好ましい。 n^4 は、好まし
くは数平均分子量が300～2000となるような整数であり、更に好
25 ましくは数平均分子量が500～1500となるような整数である。

（G）エステルとしては、これを構成するアルコールが1価アルコー

ルでも多価アルコールでもよく、またカルボン酸は一塩基酸でも多塩基酸であってもよいものである。

エステルを構成する 1 価アルコール及び多価アルコールの例としては、基油としてのエステルの説明において例示した 1 価アルコール及び多価アルコールと同じものを挙げるができる。更に好ましいものについても同じである。またエステルを構成する一塩基酸および多塩基酸の例も前記基油としてのエステルの説明において例示した一塩基酸および多塩基酸と同じものを挙げるができる。更に好ましいものについても同じである。

またアルコールとカルボン酸との組み合わせとしては、任意の組み合わせが可能であり、特に限定されるものではないが、例えば、下記の組み合わせを挙げるができる。

①一価アルコールと一塩基酸とのエステル

②多価アルコールと一塩基酸とのエステル

③一価アルコールと多塩基酸とのエステル

④多価アルコールと多塩基酸とのエステル

⑤一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル

⑥多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル

⑦一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル

なお、アルコール成分として多価アルコールを用いた場合、多価アルコール中の水酸基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいは水酸基の一部がエステル化されず水酸基のままで残っている部分エステルでもよい。また、カルボン酸成分として多塩基酸を用いた場合、多塩基酸中のカルボキシル基全てがエステル化された完全エステルでも

よく、あるいはカルボキシル基の一部がエステル化されずカルボキシル基のままで残っている部分エステルであってもよい。

油性剤としてのエステルの合計炭素数には特に制限はないが、潤滑性及び加工性の向上効果を得るために、合計炭素数が7以上のエステルが好ましく、9以上のエステルが更に好ましく、11以上のエステルが最も好ましい。またステインや腐食の発生を増大させないために、合計炭素数が60以下のエステルが好ましく、45以下のエステルがより好ましく、26以下のエステルが更に好ましく、24以下のエステルが一層好ましく、22以下のエステルが最も好ましい。

油性剤としては、上記各種油性剤の中から選ばれる1種のみを用いてもよく、また2種以上の混合物を用いてもよい。これらの中でも、(A)アルコール、(B)カルボン酸の中から選ばれる1種または2種以上の混合物であることが好ましい。

上記油性剤の含有量は特に制限はないが、高い切削性等の潤滑性を得るために、組成物全量基準で、0.1質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは0.2質量%以上、最も好ましくは0.5質量%以上である。またステインや腐食の発生を増大させないために、油性剤の含有量の上限値は30質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

また、本発明の油剤組成物には、上記した以外の従来公知の添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えば、上記したリン化合物、硫黄化合物以外の極圧添加剤（塩素系極圧剤を含む）；ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の湿潤剤；アクリルポリマー、パラフィンワックス、マイクロワックス、スラックワックス、ポリオレフィンワックス等の造膜剤；脂肪酸アミン塩等の水置換剤；グラファイト、フッ化黒鉛、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、ポリエチレン粉末等の固

体潤滑剤；アミン、アルカノールアミン、アミド、カルボン酸、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸、リン酸塩、多価アルコールの部分エステル等の腐食防止剤；ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等の金属不活性化剤；メチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリアクリレート等の消泡剤；アルケニルコハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミンアミノアミド等の無灰分散剤；等が挙げられる。これらの公知の添加剤を併用する場合の含有量は特に制限されないが、これらの公知の添加剤の合計含有量が組成物全量基準で0.1～10質量%となるような量で添加するのが一般的である。

本発明の油剤組成物の動粘度については特に制限はないが、加工部位への供給容易性の点から、40℃における動粘度の上限値は200 mm²/sであることが好ましく、更に好ましくは100 mm²/sであり、更に好ましくは75 mm²/sであり、最も好ましくは50 mm²/sである。一方、その下限値は、1 mm²/sであることが好ましく、更に好ましくは3 mm²/sであり、最も好ましくは5 mm²/sである。

上記の構成を有する本発明の油剤組成物は、極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤として優れた特性を有するものである。更に、本発明の油剤組成物は、摺動面用油剤、軸受部分用油剤、油圧機器用油剤、ギヤ部分用油剤などの工作機械の加工部位以外の潤滑油剤として用いることが可能なものであり、従って工作機械の省スペース化、省エネルギー化を可能とする点で非常に有用である。

なお、本発明でいう摺動面用油剤とは、切削・研削加工に用いられる工作機械が備える構成部材のうち、当接する2平面の摺動運動の案内機構に用いられる潤滑油剤をいう。例えば、ベッド上を移動可能なテーブル上に被加工部材を配置し、テーブルを移動させて切削・研削加工用工具へ向けて被加工部材を搬送する工作機械においては、テーブルとベッ

ドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。また、ベッド上を移動可能な台上に切削・研削加工用工具を固定し、その台を移動させて工具を被加工部材に向けて移動させる工作機械においては、台とベッドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。

5 このような摺動面用油には、摺動面での摩擦係数が小さいことやスティックスリップ防止性が高いなどの摩擦特性が求められる。工作機械の加工テーブルなどの摺動面においてスティックスリップが発生すると、その摩擦振動がそのまま被加工部材に転写され、その結果加工精度が低下したり、あるいはその振動から工具寿命が低下するなどの問題が生じる。
10 本発明の油剤組成物はこれらの現象を十分に防止することが可能なものであるが、摩擦特性の点からは硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましい。

また、軸受部分の潤滑には、油剤軸受潤滑とミスト軸受潤滑等の潤滑方法があるが、本発明の油剤組成物はこのどちらにも使用可能である。

15 油剤軸受潤滑とは、潤滑油を液体のまま軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、潤滑油による軸受部の冷却等も期待できる。このような軸受潤滑用の潤滑油剤としては、軸受摺動部分での高い潤滑性（耐摩耗性、耐焼付き性など）が求められ、また、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の油剤組成物はこのような油剤軸受潤滑にも用いることができるものである。
20

ミスト軸受潤滑とは、潤滑油をミスト発生装置により霧状にし、空気等の期待でその霧状の油を軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、軸受部等の高温部では、空気等による冷却効果を期待できることから、近年の工作機械ではこの潤滑方式を採用している
25 例が多い。このようなミスト潤滑用の潤滑油剤としては、軸受摺動部分

での高い潤滑性（耐摩耗性、耐焼付き性など）が求められ、また、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の油剤組成物はこのようなミスト軸受潤滑にも用いることができるものである。

- 5 本発明の油剤組成物は軸受部分の潤滑用として十分使用できるものであるが、より高い潤滑性が得られることから、硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましい。

- 10 油圧機器は、油圧にて機械の動作、制御を行うものであり、機械類の動作を司る油圧制御部分では潤滑、シール、冷却効果を期待される油圧作動油が使用される。油圧作動油は、潤滑油をポンプで高压に圧縮し、油圧を発生させ、機器を動かすため、潤滑油に高い潤滑性（耐摩耗性、耐焼付き性など）と高い酸化安定性、熱安定性が求められが、本発明の油剤組成物はこのような油圧作動油にも用いることができるものである。本発明の油剤組成物を油圧作動油兼用油として使用する場合には、その潤滑性をさらに向上させるために、硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましい。

- 20 ギヤ部分とは、主に歯切り盤などに設けられたギヤで駆動する部分のことであり、当該部分の円滑な摺動を図り、金属－金属間接触を緩和するためにギヤ油が使用される。ギヤの摺動面には高荷重が加えられるため、ギヤ油には高い耐摩耗性、高い焼付き性などの潤滑性が求められる。本発明の油剤組成物はこのようなギヤ油との兼用油として用いる場合にも、十分に高い潤滑性（耐摩耗性、耐焼付き性など）を発揮する。しかしながら、より高い潤滑性が得られることから、硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましい。

- 25 ここで、本発明の油剤組成物を用いた極微量油剤供給式切削・研削加工方法の一例について説明する。

図 1 は本発明にかかる極微量油剤供給式切削・研削加工方法において好適に用いられる工作機械の一例を示す説明図である。図 1 に示す工作機械は、ベッド 1 上を矢印の方向に移動可能なテーブル 2、並びに支持手段 10 に支持されており矢印の方向に回転可能な工具 11 を備えている。また、給油タンク 12 には本発明の油剤組成物が収容されており、
5 テーブル 2 上に配置された被加工部材 3 を切削・研削加工する際には、圧縮空気導入部 18 から送られる圧縮空気と共に、ミスト状の本発明の油剤組成物が加工油剤供給部 13 から加工部位に向けて供給される。また、給油タンク 12 に収容された本発明の油剤組成物は、摺動面用油剤供給部 14 からベッド 1 とテーブル 2 との間の摺動面 16 に供給される
10 と共に、軸受用油剤供給部 15 から支持手段 10 と工具 11 との間の軸受部に供給されて、摺動面 16 及び軸受部 17 の潤滑が行われる。

上記の極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、本発明の油剤組成物(好ましくは同一のエステルを含有する油剤組成物)を用いて、
15 切削研削加工部位、工作機械の摺動面、あるいは更に軸受部における潤滑を行うことによって、極微量油剤供給式切削・研削加工における加工性の向上、作業効率の向上が達成される。

また、本発明にかかる極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、図 1 に示すように、切削研削加工用油剤、摺動面用油剤、あるいは
20 更に軸受用油剤としてそれぞれ同一の油剤を用いることがより好ましい。各油剤として同一の油剤組成物を用いると、各油剤を供給するための給油タンク等を別個に設ける必要がなくなり、工作機械の省スペース化、省エネルギー化を達成することが可能となるので好ましい。

なお、図 1 には示していないが、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、給油タンク 12 に収容される本発明の油剤を、
25 工作機械が備える油圧機器に供給して、本発明の油剤を油圧作動油とし

て用いることもできる。また、給油タンク 1 2 に収容される本発明の油剤組成物を、工作機械が備えるギヤ部分に供給して、本発明の油剤組成物をギヤ油として用いることもできる。

【実施例】

5 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例 1 ～ 1 9、比較例 1 ～ 3

10 実施例 1 ～ 1 9 及び比較例 1 ～ 2 においては、以下に示す基油、硫黄化合物、リン化合物及び酸化防止剤を用い、表 1 又は表 2 に示す組成を有する油剤を調製した。

(基油)

- 15 a : ネオペンチルグリコールとオレイン酸とのトリエステル
b : トリメチロールプロパンとオレイン酸とのトリエステル
c : トリメチロールプロパンと n-ヘキサン酸 / n-オクタン酸 / n-デカン酸混合酸 (混合モル比 7 : 5 9 : 3 4) とのテトラエステル
d : ペンタエリスリトールと n-オクタン酸とのテトラエステル
e : 市販の菜種油
f : グリセリンとオレイン酸とのモノエステル。

(硫黄化合物)

- 20 g : 硫化エステル (硫黄含有量 : 9 . 9 質量%、不活性タイプ)
h : ポリサルファイド (硫黄含有量 : 3 6 質量%、活性タイプ)。

(リン化合物)

- i : トリクレジルホスフェート
j : ジー 2-エチルヘキシルホスフェート

(酸化防止剤)

- 25 k : 2 , 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール。

次に、得られた油剤を用いて以下の評価試験を行った。なお、タッピング試験では、油剤組成物を用いることなく空気のみを吹き付けた場合の例を比較例 3 として評価し、その評価結果を表 1 に併記した。

(べたつき防止性の評価)

- 5 アルミ皿 (100 mm × 70 mm) 上に油剤 5 ml を入れ、70℃の恒温槽に 336 時間静置後、油剤組成物付着部分のべたつきの程度を指触判断した。また GPC にて試験前後の質量平均分子量を測定し、変化率を求めた。得られた結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、べたつき防止性の評価基準は以下の通りである。

- 10 A : べたつきは全くない
B : べたつきが全くないか、あっても極わずかである
C : べたつきがわずかにある
D : べたつきがある
E : べたつきが非常にある。

- 15 (潤滑性の評価 (タッピング試験))

各油剤及び比較標準油 (DIDA : アジピン酸ジイソデシル) を交互に用いて、以下に示す条件 :

タッピング条件

- 20 工具 : ナットタップ M8 (P = 1.25 mm)
下穴径 : ϕ 6.8 mm
ワーク : S25C (t = 10 mm)
切削速度 : 9.0 m/min

油剤供給方式

- 25 各油剤組成物 : 圧縮空気 0.2 MPa、油剤組成物 25 ml/h の条件で吹き付け

DIDA : 圧縮空気を用いることなく、直接加工部位に 4.3 ml

／min の条件で吹き付け

でタッピング試験を行った。それぞれの場合のタッピングエネルギーを測定し、下記式：

5 タッピングエネルギー効率（％）＝（DIDAを用いた場合のタッピングエネルギー）／（油剤組成物を用いた場合のタッピングエネルギー）
を用いてタッピングエネルギー効率（％）を算出した。得られた結果を表1及び表2に示す。表中、タッピングエネルギー効率の値が高い程、潤滑性が高いことを意味する。

（摩擦特性評価試験）

10 図1に示す装置を用い、各油剤の摩擦特性を以下の手順で評価した。

図1に示す装置において、鋳鉄製のベッド1上と鋳鉄製のテーブル2との当接する面に油剤を滴下した。次に、テーブル2上に重鎮3を配置して面圧200kPaとし、A/Cサーボメータ4、送りネジ5及び軸受部を有する可動治具6で構成される駆動手段によりテーブル2を矢印
15 の方向に往復運動させた。テーブル2を往復運動させる際には、制御盤7及び制御手段8により、送り速度60mm/min、送り長さ30mmとなるように制御した。このようにしてテーブル2を3往復させた後、4往復目のテーブル2と可動治具6との間の荷重をロードセル9によって測定し、得られた測定値に基づいてテーブルとベッドとが当接する面
20 （案内面）の摩擦係数の平均値を求めた。得られた結果を表1及び表2に示す。

（耐摩耗性評価試験）

高速四球試験法により、回転数1800rpm、荷重392Nで30minの摩耗試験を行い、摩耗痕径を測定して油剤の耐摩耗性を評価した。
25 得られた結果を表1及び表2に示す。

（酸化安定性試験）

50 ml スクリュー管に試料を 25 ml 入れ、空气中、70℃で4週間加熱したときの全酸価の変化量を測定した。得られた結果を表1及び表2に示す。

(耐焼付き性評価試験)

- 5 ASTM D-2783-88に準拠し、回転数1800 rpmで荷重摩擦指数 (LWI) を求めた。得られた結果を表1及び表2に示す。なお、表中、LWIの値が大きいほど耐焼付き性に優れていることを示している。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 [質量%]	a	47.5	47.5	47.5	-	-	-	-	-	42.5	50	-	
	b	47.5	47.5	47.25	-	-	-	-	-	42.5	50	-	
	c	-	-	-	95	95	-	-	-	-	-	-	
	d	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	
	e	-	-	-	-	-	-	95	95	-	-	100	油剤使用 せず
	f	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
	g	5	-	3	5	-	5	5	-	3	-	-	
	h	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-	-	
	i	-	-	2	-	-	-	-	-	2	-	-	
	k	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
動粘度 (40°C) [mm ² /s]	35	35	35	35	20	20	20	32	32	35	35	32	-
沃素価	81	81	81	81	0.2	0.2	1	114	114	81	81	114	-
臭素価 [gBr ₂ /100g]	52	52	52	52	0.1	0.1	1	73	73	52	52	73	-
水酸基価 [mgKOH/g]	2	2.5	1	2.5	2	2	1	2	3	35	2.5	2	-
けん化価 [mgKOH/g]	180	181	180	181	340	340	348	173	173	181	180	173	-
べたつき防止性	C	C	C	A	B	B	B	D	D	C	C	D	-
タビングエネルギー効率 [%]	99	98	102	99	94	93	94	90	91	105	83	80	74
平均摩擦係数	0.140	0.142	0.138	0.141	0.144	0.145	0.140	0.151	0.150	0.141	0.168	0.178	-
摩擦痕径 [μm]	0.58	0.6	0.55	0.59	0.61	0.61	0.59	0.65	0.67	0.62	0.70	0.75	-
全酸化の変化量 [mgKOH/g]	0.20	0.22	0.17	0.01	0.22	0.23	0.24	0.29	0.31	0.17	0.21	0.29	-
LWI [N]	305	315	320	300	320	330	315	290	300	345	220	215	

表 2

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
組成 [質量%]	a	48.5	49.95	48.25	-	-	-	-	-	43.5
	b	48.5	49.95	48.25	-	-	-	-	-	43.5
	c	-	-	-	97	99.9	-	-	-	-
	d	-	-	-	-	-	97	-	-	-
	e	-	-	-	-	-	-	97	99.9	-
	f	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	i	3	-	3	3	-	3	3	-	3
	j	-	0.1	-	-	0.1	-	-	0.1	-
	k	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
動粘度(40℃) [mm ² /s]		35	35	35	20	20	20	32	32	35
沃素価		80	80	81	0.2	0.2	1	114	114	80
臭素価 [gBr ₂ /100g]		52	52	52	0.1	0.1	1	73	73	52
水酸基価 [mgKOH/g]		2	1.5	2.5	2	2	0.5	2	3	35
けん化価 [mgKOH/g]		181	181	180	340	340	348	173	173	180
べたつき防止性		C	C	A	B	B	B	D	D	C
タッピングエネルギー効率 [%]		99	100	99	100	101	96	95	95	105
平均摩擦係数		0.144	0.142	0.145	0.145	0.144	0.141	0.148	0.145	0.140
摩擦痕径 [μm]		0.59	0.56	0.58	0.58	0.56	0.58	0.63	0.61	0.53
全酸化の変化量 [mgKOH/g]		0.18	0.25	0.01	0.23	0.25	0.21	0.28	0.31	0.19
LWI [N]		305	300	305	315	305	315	295	290	325

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ～ 1 9 の油剤は、タッピング特性及びべたつき防止性が良好であることから極微量油剤供給式切削・研削加工油剤としての特性に優れることが確認された。更に、実施例 1 ～ 1 9 の油剤は、摩擦特性が良好であることから摺動面用油剤としての特性に優れており、耐摩耗特性、耐焼付き性及び酸化安定性が良好であることから軸受用油剤としての特性に優れており、また、耐摩耗特性、耐焼付き性及び酸化安定性が良好であることから油圧作動油としての特性に優れており、耐摩耗性及び耐焼付き性が良好であることからギヤ油としての特性に優れていることが確認された。中でも、実施例 4 ～ 7、1 3 ～ 1 6 はより高いべたつき防止性を示した。

産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物は、タッピング特性、摩擦特性、耐摩耗特性及び酸化安定性に優れるものである。従って、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物によって、極微量油剤供給方式による切削・研削加工方法において、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の向上が可能となる。

請求の範囲

1. エステル、並びに硫黄化合物及び／又はリン化合物を含有する極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物。

5 2. ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種の硫黄化合物を含有する請求項1に記載の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物。

10 3. リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びフオスフォロチオネートからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を含有する請求項1に記載の極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤組成物。

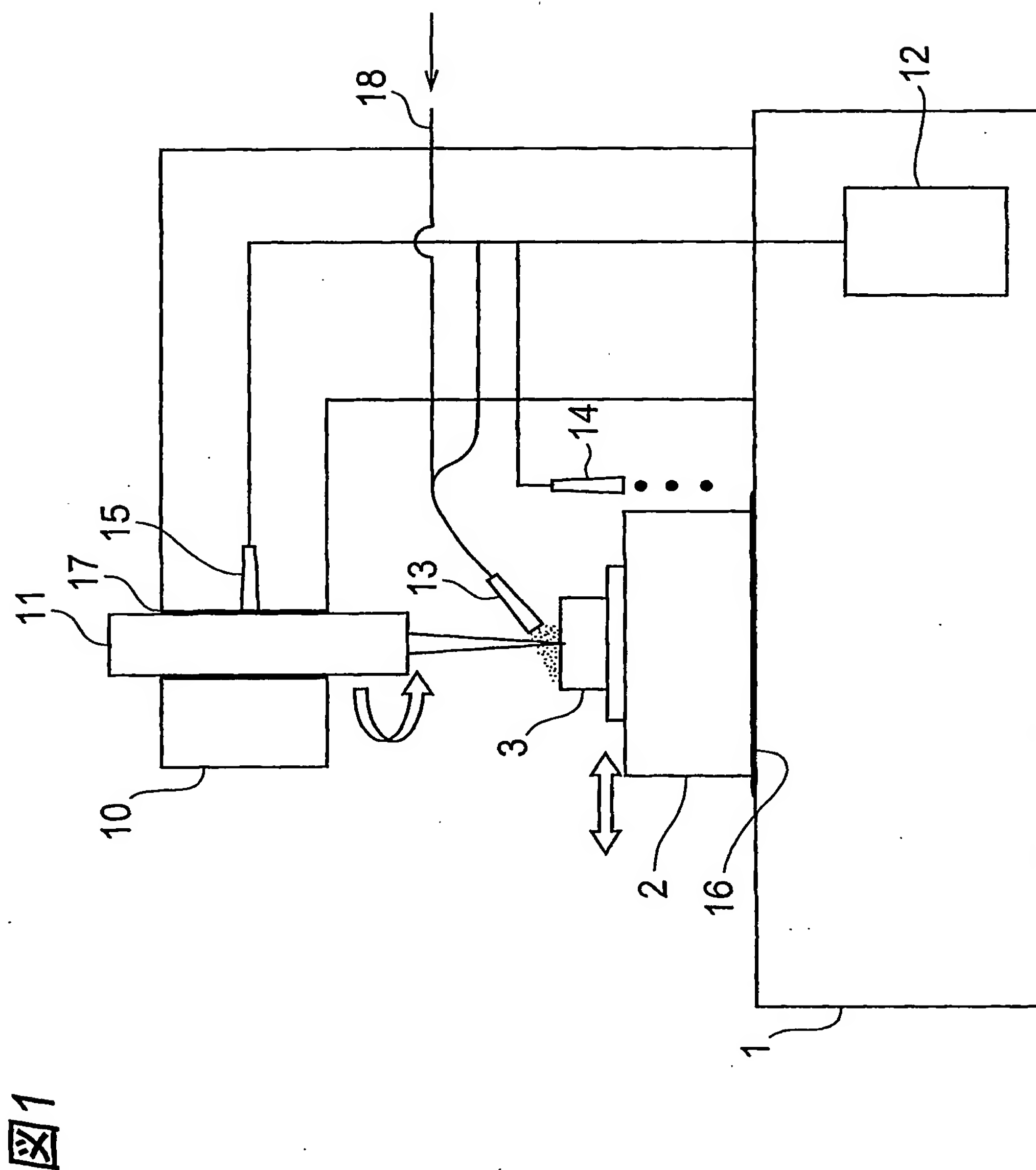
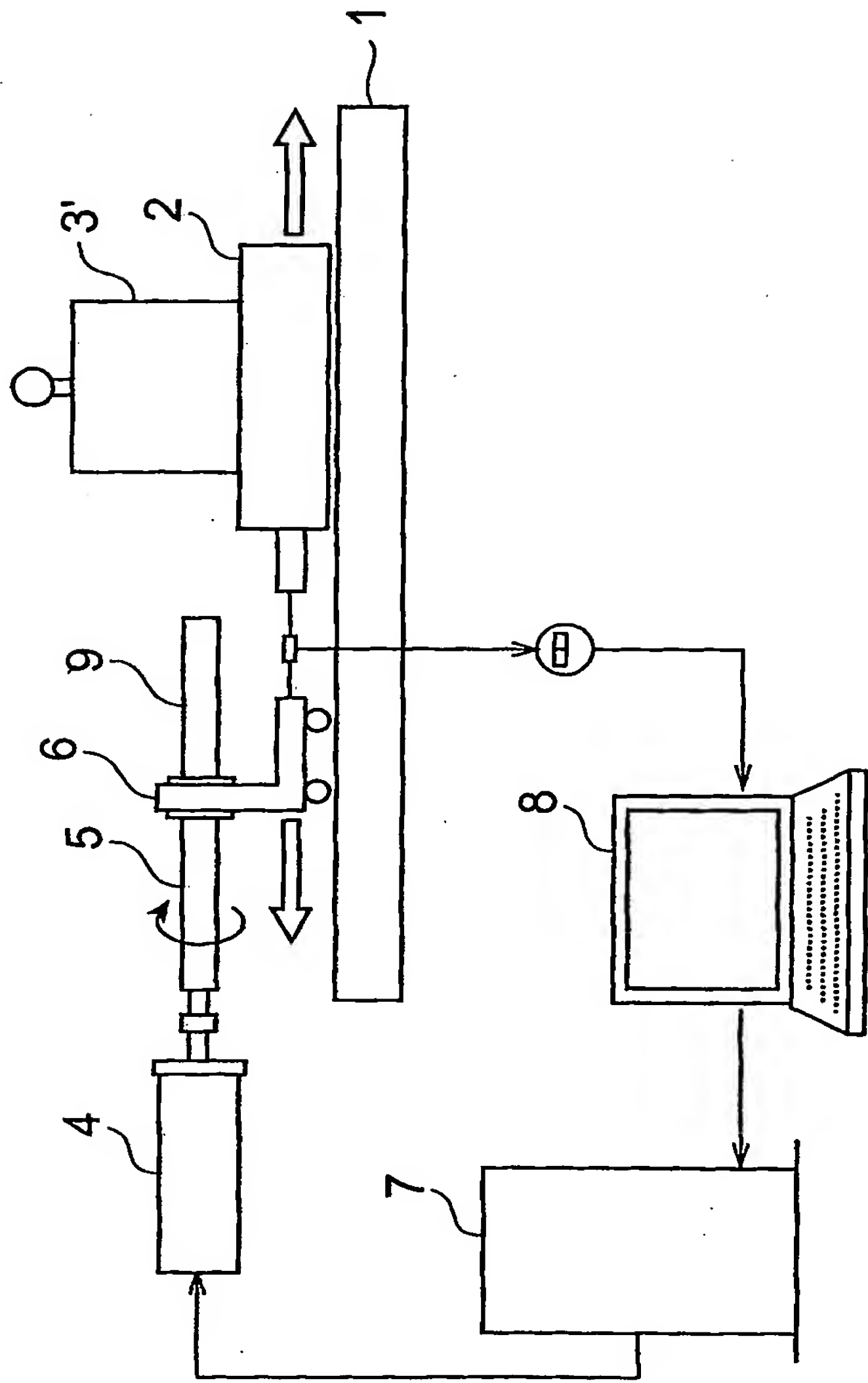


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M169/04//B23Q11/10 (C10M169/04, 101:04, 105:32, 135:00, 137:00) @10N30:06, 30:10, 40:22, 50:04.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M169/04, 101/04, 105/32-105/48, 135/00-137/16, C10N30:06, 30:10, 40:22, 50:04, B23Q11/10-11/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-73078 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; Par. Nos. [0001] to [0003], [0014] to [0028]; Figs. 8 to 9 (Family: none)	1-3
X	JP 2000-73079 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; Par. Nos. [0001] to [0003], [0013] to [0026]; Figs. 5 to 6 (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June, 2002 (19.06.02)

Date of mailing of the international search report

02 July, 2002 (02.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01/30945 A1 (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 03 May, 2001 (03.05.01), Claims; page 18, lines 18 to 21; page 19, lines 8 to 19; examples 23, 33 & JP 2001-192685 A & JP 2001-192686 A & JP 2001-192690 A & JP 2001-192691 A & US 2002/0035043 A1 & US 1337990 A & KR 2001111486 A	1-3
A	JP 2000-110711 A (NSK Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-3
A	JP 2000-126984 A (Makino Milling Machine Co. Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0002] to [0006] (Family: none)	1-3
A	JP 2001-62668 A (Tako Kabushiki Kaisha), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; Par. Nos. [0002] to [0007] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C10M 169/04 // B23Q 11/10 (C10M 169/04, 101:04, 105:32, 135:00, 137:00) C10N 30:06, 30:10, 40:22, 50:04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C10M 169/04, 101/04, 105/32-105/48, 135/00-137/16 C10N 30:06, 30:10, 40:22, 50:04 B23Q 11/10-11/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-73078 A (新日本理化株式会社), 2000.03.07, 特許請求の範囲, [0001] - [0003], [0014] - [0028], 実施例8-9 (ファミリーなし)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.06.02	国際調査報告の発送日 02.07.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 (印)	4V 9280 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-73079 A (新日本理化株式会社) , 2000.03.07, 特許請求の範囲, [0001] - [0003] , [0013] - [0026] , 実施例5-6 (ファミリーなし)	1-3
P, X	WO 01/30945 A1 (日石三菱株式会社) , 2001.05.03, 請求の範囲, 第18頁第18-21行, 第19頁第8-19行, 実施例23, 33 & JP 2001-192685 A & JP 2001-192686 A & JP 2001-192690 A & JP 2001-192691 A & US 2002/0035043 A1 & CN 1337990 A & KR 2001111486 A	1-3
A	JP 2000-110711 A (日本精工株式会社) , 2000.04.18, 特許請求の範囲, [0001] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-126984 A (株式会社牧野フライス製作所) , 2000.05.09, 特許請求の範囲, [0002] - [0006] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-62668 A (タコ株式会社) , 2001.03.13, 特許請求の範囲, [0002] - [0007] (ファミリーなし)	1-3